

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-018336

(43)Date of publication of application : 21.02.1981

(51)Int.Cl.

H01J 1/30

(21)Application number : 54-092672

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.07.1979

(72)Inventor : FUTAMOTO MASAOKI  
YUJITO ISAMU  
KAWABE USHIO

## (54) ELECTRON EMISSION CATHODE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a high density and uniform electron beam by specifically designating the crystal direction of a needlelike chip axis and holding the needlelike chip on a supporter in order to facilitate cleaning the surface of the needlelike chip.

CONSTITUTION: The needlelike chip 1, consisting of a carbide or nitride single crystal whisker having a sodium chloride type crystal structure, is held by the conductive support 2. The orientation of the crystal axis of the needlelike chip 1 is designaed <111>. In an electron emission cathode with such a constitution, the cleaning of the needlelike chip 1 can be performed by heating it at a high temperature under a high vacuum.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-18336

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 J 1/30

識別記号

庁内整理番号  
6377-5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 電子放射陰極

⑮ 特 願 昭54-92672

⑯ 出 願 昭54(1979)7月23日

⑰ 発 明 者 二本正昭

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑱ 発 明 者 由比藤男

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番

地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑲ 発 明 者 川辺潮

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 5  
番 1 号

㉑ 代 理 人 弁理士 澤田利幸

明 細 書

発明の名称 電子放射陰極

特許請求の範囲

1. 塩化ナトリウム型結晶構造を有する炭化物または炭化物の単結晶ホイスカからなる針状タブおよび該針状タブを保持する支持体とを有し且つ該針状タブの軸の結晶方位が $\langle 111 \rangle$ であることを特徴とする電子放射陰極。
2. 上記単結晶ホイスカからなる針状タブが TiC, ZrC もしくは HfC からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の電子放射陰極。
3. 上記支持体がガラス状炭素からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項もしくは第 2 項記載の電子放射陰極。
4. 上記針状タブと上記支持体とが溶合により結合されていることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項もしくは第 2 項記載の電子放射陰極。
5. 上記支持体ならびに上記溶合材がガラス状炭素よりなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項

(1)

4 項記載の電子放射陰極。

6. 上記溶合材を構成する上記ガラス状炭素が炭化物炭素および炭化物炭素の少なくとも一種を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 5 項記載の電子放射陰極。

発明の詳細な説明

本発明は、電子顕微鏡などの電子ビーム応用装置に有用な電子放射陰極 (F 型陰極) に関するものである。

F 型陰極は先端曲率が 1000 Å 程度の針状タブ先端に電界を集中し、電界の作用で電子を引出すものである。さらに F 型陰極は動作に先立つて針状タブ表面の不純物を除去したり、針状タブ表面の形状を整えるために 2000°C 以上の高温に加熱される。このような F 型陰極の針状タブの材料として必要な条件は、電気伝導性があり、高融点、高硬度で耐イオン衝撃性が大きく、高圧が低いことである。加えて、針状タブへの加工性が良く、電子ビームが針状タブの軸方向に有効に放射されることが必要である。

(2)

従来、F E 陰極として使用された材料としては前記の諸条件をほぼ満足する、タングステン例、炭素、あるいは炭化ケイ素 (SiC) などの炭化物である。これらの材料の中で専ら真空中に供せられているのは加工性の優れたWだけである。Wを用いたF E 陰極では、針状トップの軸方向への電子放射密度の大きいく310>や<100>方位を軸方向として持つ単結晶の針状トップが利用されている。このW-F E 陰極は10<sup>-4</sup>Torr以下の超高真空中なければ安定に動作せず、さらに放射電流が特有な経時変化を示すため、F E 陰極の使用上、各種の制約がある。すなわち、電子ビームを放射開始した直後は放射電流の急激な増加が大きいため電子ビームを利用できず、さらに数時間経過すると真空中の残存ガスのイオン・スプラッシュで針状トップ表面が覆れて電子ビームが変動するため、フラッシングにより針状トップ表面を再生する必要がある、といった問題点があった。

本発明は前記従来技術の欠点を解消した、使い易いF E 陰極の提供を目的とするものである。

(3)

を有すればよいが、通常は0.1μm以上で製造が容易である。長さの上限はその陰極の通常の設計条件により定まる。

支持体の材料は普通は導電性の材料であり、当技術分野で周知のもの、例えば高融点金属、炭化物、窒化物、炭素等が用いられるが、特にガラス状炭素が好ましい。

電子放射材料で構成された針状トップと導電性支持体との結合方法にはスポット溶接、機械的圧着、接合材の使用等が知られており、本発明の電子放射陰極はそのいずれでもよいが、特に接合材の使用が好結果を示す。接合材としてはガラス状炭素が好ましく、特に粉末状の炭化物もしくは炭化物、例えばTiC、ZrC、HfC、NbC、B<sub>4</sub>C、ZrB<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、B<sub>6</sub>Si、LaB<sub>6</sub>等を含むガラス状炭素が好ましい。

以上のように、本発明による電子放射陰極は針状トップ、導電性支持体の他に、両者を結合する接合材を有することが望ましい。このよう、針状トップ、導電性支持体ならびに接合材を有する

(5)

上記目的を達成するため、本発明による電子放射陰極は、炭化ナトリウム (NaC) 結晶構造を有する炭化物または窒化物の単結晶ホイスカからなる針状トップおよび針状トップを保持する支持体とを有し、且つ針状トップの軸の方位を<111>とするものである。

上記単結晶ホイスカは炭化ナトリウム結晶構造を有する炭化物または窒化物からなり、例えばTi、ZrもしくはHfの炭化物あるいは窒化物、前記炭化物の2種もしくは3種の固溶体、または前記炭化物の2種もしくは3種の固溶体等からなるものである。

一般にホイスカの直径は1000Å〜5000Åの範囲で各種のものがあるが、本発明の電子放射陰極はそのいずれの直径のホイスカを用いてもよい。しかし、ホイスカのより好ましい直径は20〜150Åの範囲であり、この範囲であれば炭化ナトリウムに比べて放射電流が特に容易である。また、上記ホイスカは導電性支持体上にマウントされて且つその先端を針状に成形するのに十分な長さ

(4)

電子放射陰極の構造およびその製造方法の詳細については、日本特許出願明細書、特開昭52-43548に記載されており、そのまま本発明の電子放射陰極に適用できる。

上記のように、本発明による電子放射陰極は単結晶ホイスカからなる針状トップの軸方向が<111>となる新晶方位を有するものであるが、これはこのような方位を有するホイスカは真空中で容易であり且つ特に強い電子ビームが放射されるからである。

ところで、炭化ナトリウム (NaC) 型の結晶構造を持つTi、Zr、Hf等の炭化物は良好な電気伝導性を示し、融点も高く、高硬度で、高電圧が強く、射イオン衝撃性がWよりもはるかに大きい。さらに、炭化物は真空中の残留ガス (H<sub>2</sub>、He、CO など) との相互作用がWなどの純金属に比べて小さいため、安定な電子ビームを放射するF E 陰極材料になる。しかし、これらの炭化物は結晶成長そのものが困難なうえ、極めて硬いので針状トップに加えて難しく、また、これらの針状トップ

(6)

を保持しかつ高温に加熱できる結晶の構造が開示されていなかったため、その電子ビーム放射特性は明らかにされていなかった。とくにこれらの炭化物の単結晶を針状タブに使用したとき、電子ビームが軸方向に有効に放射される単結晶の方位すらも知られていなかった。

F<sub>2</sub>結晶は使用の前に表面積の不均等を除去するため200℃以上の高温に加熱される。このとき、針状タブ先端の形状は表面原子の移動再配列、あるいは蒸発のため変化する。この変化は結晶構造に依存して起こる。F<sub>2</sub>結晶の針状タブ先端から放射される電子ビームの分布は、結晶面の仕事関数と形状に依存し、仕事関数が低くかつ表面形状の局部曲率が小さい領域ほど高密度な電子ビームを放射することができる。したがって望ましい針状タブの方位として、上記領域が針状タブ先端にくるように選ぶ必要がある。このようにすれば、電子ビームの割合も容易になり、装置の設計上都合がよい。

本発明者らの実験によれば、N≡C≡Nの結晶群

(7)

量量の50〜95vol%とした。X線回折による分析ではT<sub>1</sub>Cの組成はTi<sub>1-x</sub>Cであつた。オキスカの成長方向は4個あり、〈100〉と〈111〉、〈110〉、〈112〉であつた。両者の二つの方位のものが優先的に成長した。ついで、フロン樹脂製の板1.0mm、厚さ0.4mm、長さ15mmのフィラメントの中央部に、炭化のフロン樹脂に325メッシュのT<sub>1</sub>C粉末を約40vol%加えた混合材でTi<sub>1-x</sub>Cオキスカを塗布した。塗布部を200℃で充分に加熱して炭化させた後、これを平度のグラファイトボートに入れ、グラファイトボックスで押え付けながら、真空中で1700℃まで加熱して炭化した。グラファイトボックスで押えながら加熱したのは樹脂フィラメントが炭化するとき変形するのを防止するためである。フィラメントと混合材に用いたフロン樹脂は炭化することによって表面で機械的強度が大いりガラス状硬質に変化した。ガラス状硬質は通常の炭素材料に比べて比抵抗が高く、熱伝導率が小さいので、電子放射装置の導電性フィラ

(8)

メントと使用したとき針状タブを有効に加熱する上で望ましいものである。ついで、Ti<sub>1-x</sub>Cオキスカを溶解と析出の混合比が3:5の溶液液からなる電解液中で数Vの直流電圧下の電解解離によって針状に加工し針状タブがTi<sub>1-x</sub>Cオキスカから成るF<sub>2</sub>結晶を作製した。例1(図)はこのようにして作成した電子放射装置の形状を示す鳥瞰図であり、(b)はその断面図である。1は〈111〉方位を持つ針状タブ、2は導電性支持体、3は混合材である。

このようにして作つた、〈100〉と〈111〉の2種類の結晶方位を持つTi<sub>1-x</sub>CのF<sub>2</sub>結晶を真空中に取付けて、電子ビームの放射パターンを観察した。1.0<sup>-4</sup>Torrの高真空中でF<sub>2</sub>結晶の炭素フィラメントに通電し、2000℃以上の温度にTi<sub>1-x</sub>C針状タブを加熱した後、F<sub>2</sub>結晶に負の高電圧を印加し、対向して設けた蛍光面上に電子ビームの放射パターンを投影させた。この結果、図2に示すように、〈100〉方位のTi<sub>1-x</sub>CのF<sub>2</sub>結晶からは中央部が暗くて周辺部

が明るい放射パターン(a)が、一方、〈111〉方位

のF<sub>2</sub>結晶からは中央部が暗くて周辺部が明るい放射パターン(b)が、一方、〈111〉方位

#### 実施例 1

気相成長法によつてT<sub>1</sub>Cのオキスカを育成した。1200〜1400℃に加熱した電気炉内に炭素として黒鉛もしくはムライトを置き、TiCl<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>、およびH<sub>2</sub>から成る混合ガスを約2時間流すことによつて、長さ50〜300μmで直径が数μmのT<sub>1</sub>Cオキスカを育成することができた。混合ガス中のTiCl<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>との混合比はTiCl<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>は体積比で0.7〜0.8であり、H<sub>2</sub>は全ガ

(9)

メントとして使用したとき針状タブを有効に加熱する上で望ましいものである。ついで、Ti<sub>1-x</sub>Cオキスカを溶解と析出の混合比が3:5の溶液液からなる電解液中で数Vの直流電圧下の電解解離によって針状に加工し針状タブがTi<sub>1-x</sub>Cオキスカから成るF<sub>2</sub>結晶を作製した。例1(図)はこのようにして作成した電子放射装置の形状を示す鳥瞰図であり、(b)はその断面図である。1は〈111〉方位を持つ針状タブ、2は導電性支持体、3は混合材である。

このようにして作つた、〈100〉と〈111〉の2種類の結晶方位を持つTi<sub>1-x</sub>CのF<sub>2</sub>結晶を真空中に取付けて、電子ビームの放射パターンを観察した。1.0<sup>-4</sup>Torrの高真空中でF<sub>2</sub>結晶の炭素フィラメントに通電し、2000℃以上の温度にTi<sub>1-x</sub>C針状タブを加熱した後、F<sub>2</sub>結晶に負の高電圧を印加し、対向して設けた蛍光面上に電子ビームの放射パターンを投影させた。この結果、図2に示すように、〈100〉方位のTi<sub>1-x</sub>CのF<sub>2</sub>結晶からは中央部が暗くて周辺部が明るい放射パターン(a)が、一方、〈111〉方位

(10)

位の $T_{10}$ 、CのP型基板の場合中央面が明るい3回軸対称の放射パターン(図)が所望性よく得られた。放射パターンに於いて明るい部分は電子ビームが高密度に放射されていることに対応しており、 $\langle 111 \rangle$ 方位の $T_{10}$ 、C針状チップからはその軸方位に電子ビームが有効に放射されていることが確認された。第2図(図)に於いて(100)、(110)等の記号はその部分の電子放射に寄与している結晶面を示す。また、放射された電子ビームの安定度は同じ条件で測定したW-P型基板の2倍以上であった。さらに、電子線源の寿命が約50%延くする効果もあった。

## 実施例 2

1300~1500℃に加熱した電気炉内に、基板として黒鉛とN<sub>2</sub>もしくは黒鉛とヘリウムを混合したZrC<sub>0.8</sub>、CH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>の混合ガスを2~5時間送ることによって基板上に太さ15~100μmで長さ3~4mmのZrC<sub>0.8</sub>ヘイスカーを成長させた。混合ガス中のZrC<sub>0.8</sub>とCH<sub>4</sub>との混合比ZrC<sub>0.8</sub>/CH<sub>4</sub>は体積比で0.9~1であり、H<sub>2</sub>は

(11)

ヘイスカーを用いたP型基板は放電にも強く、針状チップが破壊し難いため、電子線源の寿命が倍以上に伸びる効果があることがわかった。

## 実施例 3

実施例2と同様に、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>およびZrC<sub>0.8</sub>を用いた気相成長法によりH<sub>2</sub>、Cのヘイスカーを育成した。ヘイスカーの育成温度は1500~1800℃で、育成時間は4時間である。この結果、太さ約10μmで長さ約2~3mmのH<sub>2</sub>、Cヘイスカーが得られた。X線分析によるとH<sub>2</sub>、Cヘイスカーの組成はH<sub>2</sub>、Cであり、ヘイスカーの成長方向は $\langle 111 \rangle$ であった。ついで、実施例1と同様な方法でH<sub>2</sub>、Cヘイスカーを炭素フィラメントに固定した。実施例1と同様に、ヘイスカーの先端部を特開昭56-18338(4)で開示した針状チップに加工してP型基板を作製した。 $\langle 111 \rangle$ 方位のH<sub>2</sub>、Cヘイスカーを用いたP型基板の電子ビーム放射パターンは第1図(図)に示した放射パターンと類似であり、針状チップの軸方位に高密度の電子ビームが放射されることがわかった。また、電子ビームの安定度、電子線源の寿命が著しく改善された。

全ガス電の約95%とした。ヘイスカーの方位は $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ の2種類あり、ZrCのヘイスカーの組成はZr<sub>0.8</sub>、Cであった。幅1mm、厚さ0.2mm、長さ10mmのカーボン・シート中央に、接着剤として炭素化のフラン樹脂に325メッシュのR、C粉末を30%添加した状態でZr<sub>0.8</sub>、Cのヘイスカーを固定した。接合部を十分硬化させた後、実施例1と同様な方法で接合部を炭化した。実施例1と同様に、Zr<sub>0.8</sub>、Cヘイスカーを特開昭56-18338(4)で開示した針状チップに加工した。

Zr<sub>0.8</sub>、CのP型基板の電子ビーム放射パターンは、第2図に示した $T_{10}$ 、Cの放射パターンと類似であり、 $\langle 111 \rangle$ 方位の針状チップからは軸方位にもつとも有効に電子が放射されることがわかった。この $\langle 111 \rangle$ 方位のZr<sub>0.8</sub>、CをエッジとしたP型基板を、W-P型基板を用いた電子線源の電子線源と交換して使用したところ、W-P型基板を用いた場合に比べて電圧が向上し、電子線源の寿命が向上した。さらにZr<sub>0.8</sub>、C

(12)

がわかった。また、電子ビームの安定度、電子線源の寿命が著しく改善された。

## 実施例 4

第3図に示す形状の導電性支持体12を用いたこと以外は実施例1と同様に、軸方向が $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位の $T_{10}$ 、C単結晶ヘイスカーを針状チップとしたエッジを有する電子放射源を作製し、その特性を調べたところ、実施例1と同様の結果が得られた。第3図に於いて、11は針状チップ、12は接合材である。

以上の実施例で示したように、N<sub>2</sub>、Cの結晶構造を持つ $T_{10}$ 、C、ZrC<sub>0.8</sub>およびH<sub>2</sub>、Cの場合、いずれも $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位の軸を持つ針状チップを用いることによって、軸方位に高密度な電子ビームを放射させるP型基板を製造できることがわかった。なか、第1図(図)の基礎となつた電子ビーム放射パターンの写真から察知して、 $\langle 111 \rangle$ 方位以外の $\langle 331 \rangle$ 、 $\langle 441 \rangle$ などの方位にも強い電子ビームが放射されることがわかった。しかし、 $\langle 331 \rangle$ 、 $\langle 441 \rangle$ などの

(14)

高次の指数を持つ方位を物とするハイスカーは生成することが実質と困難である。従い、溶融法で単結晶を作つても、これらの炭化物は非常に硬く、へき開し難いので、特定の方位のチップに切出すのは非常に困難である。

また実施例に述べた $Ni_3C$ 型の結晶構造の炭化物は、 $TiC-ZrC$ ,  $TiC-HfC$ ,  $TiC-NbC$ ,  $TiC-TaC$ などの合金固溶体を作ることができるが、これらの針状チップについても同様の効果は期待される。

また本発明の電子放射装置の使い方に於いても、たとえば $\beta$ 線管を加熱すると針状チップの表面に炭層 $\beta$ もガス成分の量が減少し、 $10^{-6}$  Torrのオーフの真空中においても放射電流がより安定になることから、このような $\beta$ 線管が使用されるが、本発明の電子放射装置は高真空に連続加熱してもサーマル・フレーションを起すことなくしかも高放射率なので、電子ビームを安定に取り出すのに非常に都合がよく、とくに顕著な利便をもつているものである。尚ほのことは後述

(13)

第2図(a)は針状チップとして $<110>$ なる結晶方位が軸方向である $Ti_3C$ ハイスを用いた電子放射装置の電子ビーム放射パターンであり、第2図(b)はその軸方向が $<111>$ なる結晶方位の場合の電子ビーム放射パターン、第3図は本発明の他の実施例における電子放射装置を説明する鳥瞰図である。

各図において、1および11は針状チップ、2および12は導電性支持体、3および13は絶縁層である。

代理人 弁護士 澤田利博

物についても言えるのである。

したがって、針状チップの中心軸方向から高密度の均一な電子ビームが得られるためには、 $Ni_3C$ 型結晶構造の炭化物もしくは炭化物単結晶ハイスの成長方位のうち、 $<111>$ 方位の面をもつ電子放射装置が最も望ましい。この $<111>$ という特定方位に、融点の半分以上の低温度で熱処理を施し、過度の大きさに成長させた針状炭層を、ガラス状炭素の導電性支持体に保持せしめた構造にすることによって、本発明の電子放射装置は高真空中で高温に加熱して針状炭層の増殖化を行なう事が可能になり、あるいは $\beta$ 線管と併用して使えるようになり、高密度の均一な電子ビームを容易に得ることが出来るようになるので、本発明は電子ビーム応用装置において、輝度、分解能の向上などの効果が得られる。故に、本発明は実用上有用なものである。

図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明の一実施例における電子放射装置を説明する鳥瞰図、第1図(b)はその断面図、

(10)

第1図

(a)



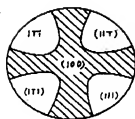
(b)



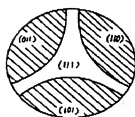
(17)

第 2 図

(a)



(b)



第 3 図

